

# BEST AVAILABLE COPY



**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 6 : <b>C09D 133/06, C08G 59/32, C09D 5/03</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 96/32452</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>17. Oktober 1996 (17.10.96)</b></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP96/01480</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>4. April 1996 (04.04.96)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: <b>08/419,296      10. April 1995 (10.04.95)      US</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BASF LACKE UND FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>SACHARSKI, Lawrence [US/US]; 24646 Teppert, Eastpointe, MI 48201 (US). WOLTERING, Joachim [DE/DE]; Althausweg 121, D-48159 Münster (DE). CLARK, Peter [US/US]; 2969 Parkway Place, Hartland, MI 48353 (US). WONNEMANN, Heinrich [DE/DE]; Paul-Gerhardt-Weg 1, D-48291 Telgte (DE).</b></p> <p>(74) Anwalt: <b>FITZNER, Uwe; Kaiserswerther Strasse 74, D-40878 Ratingen (DE).</b></p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AU, BR, CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: <b>AQUEOUS DISPERSION OF A TRANSPARENT COATING POWDER</b></p> <p>(54) Bezeichnung: <b>WÄSSRIGE PULVERKLARLACK-DISPERSION</b></p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns an aqueous dispersion of a transparent coating powder, the dispersion consisting of a solid, powder-form component (A) and an aqueous component (B). Component A is a transparent coating powder containing a) at least one epoxy-containing binder having from 30 to 45 %, preferably 30 to 35 %, of glucidyl-containing monomers optionally containing vinyl aromatic compounds, preferably styrene, b) at least one cross-linking agent, preferably straight-chain, aliphatic dicarboxylic acids and/or carboxy-function polyesters, and optionally c) catalysts, auxiliaries and additives typical of coating powders such as degassing agents, flow agents, UV absorbers, radical-capture agents and anti-oxidants. Component B is an aqueous dispersion containing a) at least one non-ionic thickening agent, preferably a non-ionic associative thickener, and optionally b) catalysts, auxiliaries, anti-foaming agents, dispersing agents, wetting agents, preferably carboxy-function dispersing agents, anti-oxidants, UV absorbers, radical-capture agents, biocides and small amounts of solvents and/or water-retention agents. The invention also concerns a method of manufacturing a dispersion of this kind and its use on automobile bodywork.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Pulverklarlackdispersion bestehend aus einer festen, pulverförmigen Komponente A und einer wässrigen Komponente B, wobei Komponente A ein Pulverklarlack ist enthaltend a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 30 bis 45 %, vorzugsweise 30 bis 35 % an glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit einem Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol, b) wenigstens ein Vernetzungsmittel, vorzugsweise geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren und/oder carboxyfunktionelle Polyester und c) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverklarlacktypische Additive, wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger, Antioxidantien und Komponente B eine wässrige Dispersion ist enthaltend a) wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker, bevorzugt einen nicht-ionischen Assoziativ-Verdicker, und b) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Dispersionshilfsmittel, Netzmittel, vorzugsweise carboxyfunktionelle Dispergiemittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, Biozide, geringe Mengen Lösungsmittel und/oder Wasserrückhaltemittel. Ferner ist Gegenstand der Anmeldung ein Verfahren zur Herstellung der Pulverklarlackdispersion sowie deren Anwendung für Automobilkarosserien.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

5

### Wäßrige Pulverklarlack-Dispersion

- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft eine wäßrige Pulverklarlack-Dispersion, die sich insbesondere als Überzug für mit Wasserbasislack beschichtete Automobilkarosserien eignet.

- Für die Beschichtung von Automobilkarosserien werden heute vorzugsweise  
15 Flüssiglacke verwendet. Diese verursachen zahlreiche Umweltprobleme aufgrund ihres Lösemittelgehaltes. Dies gilt auch für die Fälle des Einsatzes von Wasserlacken.

- Aus diesem Grund sind in den letzten Jahren vermehrte Anstrengungen  
20 unternommen worden, für die Beschichtung Pulverlacke zu verwenden. Die Ergebnisse sind jedoch bisher nicht zufriedenstellend, insbesondere sind zur Erzielung eines gleichmäßigen Aussehens erhöhte Schichtdicken erforderlich. Auf der anderen Seite bedingt der Einsatz von pulverförmigen Lacken eine andere Applikationstechnologie. Die für Flüssiglacke ausgelegten Anlagen  
25 können daher hierfür nicht verwendet werden. Daher ist man bestrebt, Pulverlacke in Form wäßriger Dispersionen zu entwickeln, die sich mit Flüssiglacktechnologien verarbeiten lassen.

- Aus der US-Patentschrift 4268542 ist beispielsweise ein Verfahren bekannt, bei  
30 dem eine Pulverlack-Slurry verwendet wird, die sich für die Beschichtung von Automobilen eignet. Hierbei wird zunächst eine herkömmliche Pulverschicht auf die Karosserie aufgetragen und als zweite Schicht die Klarlack-Slurry. Bei dieser Klarlack-Slurry auf Basis von Acrylatharzen werden ionische Verdicker verwendet, welche zu einer relativ hohen Empfindlichkeit der applizierten  
35 Lackschicht gegen Feuchtigkeit, insbesondere gegen Schwitzwasser, führen. Ferner weisen diese in einem der Beispiele einen Gehalt von 0,5 bis 30 % an glycidylhaltigen Monomeren auf. Zudem muß mit hohen Einbrenntemperaturen (über 160° C) gearbeitet werden.

- 5 Im folgenden wird der Begriff Pulverklarlack-Dispersion als Synonym für Pulverklarlack verwendet.

Die vorliegende Erfindung hat sich nunmehr die Aufgabe gestellt, eine wäßrige Pulverklarlack-Dispersion zur Verfügung zu stellen, die sich mit der bisherigen  
10 Flüssiglacktechnologie auf Automobilkarosserien auftragen läßt und insbesondere bereits bei Temperaturen von 130°C einbrennbar ist sowie zu einer hohen Resistenz gegen Feuchtigkeit, insbesondere gegen Schwitzwasser, bei der applizierten Lackschicht führt.

- 15 Diese Aufgabe wird gelöst durch eine wäßrige Pulverklarlackdispersion bestehend aus einer festen, pulverförmigen Komponente A und einer wässrigen Komponente B, wobei

20 Komponente A ein Pulverklarlack ist enthaltend

- a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 30 bis 45 %, vorzugsweise 30 bis 35 % an glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit einem Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol,  
25 b) wenigstens ein Vernetzungsmittel, vorzugsweise geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren und/oder carboxyfunktionelle Polyester und  
c) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverklarlacktypische Additive, wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger, Antioxidantien

30

und

Komponente B. eine wässrige Dispersion ist enthaltend

- 35 a) wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker und  
b) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Dispersionshilfsmittel, Netzmittel,

5 vorzugsweise carboxyfunktionelle Dispergiermittel, Antioxidantien, UV-Absorber,  
Radikalfänger, geringe Mengen Lösemittel, Verlaufsmittel, Biozide  
und/oder  
Wasserrückhaltemittel.

10

Als epoxifunktionelles Bindemittel für den festen Pulverklarlack, der zur Herstellung der Dispersion verwendet wird, sind beispielsweise epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze geeignet, die durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens  
15 eine Epoxidgruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Epoxidgruppe im Molekül enthält, herstellbar sind, wobei mindestens eines der Monomere ein Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure ist. Derartige epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze sind z.B. bekannt aus EP-A-299 420, DE-B-22 14 650, DE-B-  
20 27 49 576, US-A-4,091,048 und US-A-3,781,379.

Als Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine Epoxidgruppe im Molekül enthalten, werden Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome im Alkylrest enthalten, insbesondere Methacrylat,  
25 Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat genannt. Weitere Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine Epoxidgruppen im Molekül enthalten, sind Säureamide, wie z.B. Acrylsäure- und Methacrylsäureamid, vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol, Methylstyrol und Vinyltoluol, Nitrile,  
30 wie Acrylnitril und Methacrylnitril, Vinyl- und Vinylidenhalogenide, wie Vinylchlorid und Vinylidenfluorid, Vinylester, wie z.B. Vinylacetat und hydroxylgruppenhaltige Monomere, wie z.B. Hydroxyethylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat.

35 Die in den epoxidfunktionellen Bindemitteln eingesetzten epoxidfunktionellen Monomere sind vorzugsweise Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und Allylglycidylether.

5

Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz weist üblicherweise ein Epoxidäquivalentgewicht von 400 bis 2500, vorzugsweise 420 bis 700, ein zahlenmittleres Molekulargewicht (gelpermeationschromatographisch unter Verwendung eines Polystyrolstandards bestimmt) von 2.000 bis 20.000, 10 vorzugsweise von 3.000 bis 10.000, und eine Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ) von 30 bis 80, vorzugsweise von 40 bis 70, besonders bevorzugt von 40 bis 60°C auf (gemessen mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetrie (DSC)). Ganz besonders bevorzugt werden ca. 50°C. Zum Einsatz können auch Gemische aus zwei oder mehr Acrylatharzen kommen.

15

Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz kann nach allgemein gut bekannten Methoden durch Polymerisation hergestellt werden.

20

Als Vernetzer sind Carbonsäuren, insbesondere gesättigte, geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren mit 3 bis 20 C-Atomen im Molekül geeignet. Ganz besonders bevorzugt wird Dodecan-1,12-dicarbonsäure eingesetzt. Zur Modifizierung der Eigenschaften der fertigen Pulverklarlacke können ggf. noch andere Carboxylgruppen enthaltende Vernetzer eingesetzt werden. Als Beispiele hierfür seien gesättigte verzweigte oder ungesättigte geradkettige Di- 25 und Polycarbonsäuren sowie Polymere mit Carboxylgruppen genannt

Ferner sind auch Pulverklarlacke geeignet, die einen epoxifunktionellen Vernetzer und ein säurefunktionelles Bindemittel enthalten.

30

Als säurefunktionelles Bindemittel sind beispielsweise saure Polyacrylatharze geeignet, die durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Säuregruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Säuregruppe im Molekül enthält, herstellbar sind.

35

Das epoxidgruppenhaltige Bindemittel bzw. der carboxylgruppenhaltige Vernetzer und das Carboxyl- bzw. das Bindemittel werden üblicherweise in einer solchen Menge eingesetzt, daß pro Äquivalent Epoxidgruppen 0,5 bis 1,5,

- 5 vorzugsweise 0,75 bis 1,25 Äquivalente Carboxylgruppen vorliegen. Die Menge an vorliegenden Carboxylgruppen kann durch Titration mit einer alkoholischen KOH-Lösung ermittelt werden.

- Erfindungsgemäß enthält das Bindemittel vinylaromatische Verbindungen,  
10 insbesondere Styrol. Um die Gefahr der Reißbildung zu begrenzen, liegt der Gehalt jedoch nicht über 35 Gew.-%. Bevorzugt werden 10 bis 25 Gew.-%.

- Die festen Pulverlacke enthalten ggf. einen oder mehrere geeignete Katalysatoren für die Epoxidharz-Aushärtung. Geeignete Katalysatoren sind  
15 Phosphoniumsalze organischer oder anorganischer Säuren, quarternäre Ammoniumverbindungen, Amine, Imidazol und Imidazolderivate. Die Katalysatoren werden im allgemeinen in Anteilen von 0,001 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Epoxidharzes und des Vernetzungsmittels, eingesetzt.

- 20 Beispiele für geeignete Phosphonium-Katalysatoren sind Ethyltriphenylphosphoniumiodid, Ethyltriphenylphosphoniumchlorid, Ethyltriphenylphosphoniumthiocyanat, Ethyltriphenylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex, Tetrabutylphosphoniumiodid, Tetra-  
25 butylphosphoniumbromid und Tetrabutylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex. Diese sowie weitere geeignete Phosphonium-Katalysatoren sind z.B. beschrieben in US-PS 3,477,990 und US-PS 3,341,580.

- Geeignete Imidazol-Katalysatoren sind beispielsweise 2-Styrylimidazol, 1-  
30 Benzyl-2-methylimidazol, 2-Methylimidazol und 2-Butylimidazol. Diese sowie weitere Imidazol-Katalysatoren sind z.B. beschrieben in dem belgischen Patent Nr. 756,693.

- Außerdem können die festen Pulverlacke ggf. noch Hilfsmittel und Additive  
35 enthalten. Beispiele hierfür sind Verlaufsmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, Rieselhilfen und Entgasungsmittel, wie beispielsweise Benzoin.

5 Die Herstellung der festen Pulverlacke erfolgt nach bekannten Methoden (vgl.  
z.B. Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke",  
1990) durch Homogenisieren und Dispergieren, beispielsweise mittels eines  
Extruders, Schneckenkneters u.ä.. Nach Herstellung der Pulverlacke werden  
diese durch Vermahlen und ggf. durch Sichten und Sieben für die Dispergierung  
10 vorbereitet.

Aus dem Pulver kann anschließend durch Naßvermahlung oder durch Einrühren  
von trocken vermahlenem Pulverlack die wäßrige Pulverlackdispersion  
hergestellt werden. Besonders bevorzugt wird die Naßvermahlung.

15 Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß auch ein Verfahren zur  
Herstellung einer wäßrigen Pulverlackdispersion auf der Basis der  
beschriebenen Komponente A, die erfindungsgemäß in einer Komponente B  
dispergiert wird. Letztere besteht aus einer wässrigen Dispersion von  
20 Katalysatoren, Hilfsstoffen, Antischaummitteln, Antioxidantien, Netzmitteln, UV-  
Absorbieren, Radikalfängern, Bioziden, Wasserrückhaltemitteln geringe Mengen  
Lösemitteln und/oder Dispergierhilfsmitteln, vorzugsweise carboxyfunktionelle  
Dispergierhilfsmitteln.

25 Als weiteren wesentlichen Bestandteil enthält die wässrige Komponente B der  
Pulverlackdispersion wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker a). Bevorzugt  
werden nicht-ionische Assoziativ-Verdicker a) eingesetzt.  
Strukturmerkmale solcher Assoziativ-Verdicker a) sind:

- 30 aa) ein hydrophiles Gerüst, das eine ausreichende Wasserlöslichkeit  
sicherstellt und  
ab) hydrophobe Gruppen, die zu einer assoziativen Wechselwirkung im  
wäßrigen Medium fähig sind.

35 Als hydrophobe Gruppen werden beispielsweise langkettige Alkylreste, wie z.B.  
Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Reste, oder Alkarylreste, wie z.B. Octyl-  
phenyl- oder Nonylphenyl-Reste eingesetzt.



- 5 Als hydrophile Gerüste werden vorzugsweise Polyacrylate, Celluloseether oder besonders bevorzugt Polyurethane eingesetzt, die die hydrophoben Gruppen als Polymerbausteine enthalten.
- Ganz besonders bevorzugt sind als hydrophile Gerüste Polyurethane, die Polyetherketten als Bausteine enthalten, vorzugsweise aus Polyethylenoxid.
- 10 Bei der Synthese solcher Polyetherpolyurethane dienen die Di- und oder Polyisocyanate, bevorzugt aliphatische Diisocyanate, besonders bevorzugt ggf. alkylsubstituiertes 1,6-Hexamethylendiisocyanat, zur Verknüpfung der Hydroxylgruppen-terminierten Polyetherbausteine untereinander und zur Verknüpfung der Polyetherbausteine mit den hydrophoben
- 15 Endgruppenbausteinen, die beispielsweise monofunktionelle Alkohole und/oder Amine mit den schon genannten langkettigen Alkylresten oder Aralkylresten sein können.
- Nach der Dispergierung der Komponente A in der Komponente B wird
- 20 ggf. vermahlen, der pH-Wert auf 4,0 bis 7,0, vorzugsweise 5,5 bis 6,5 eingestellt und filtriert.
- Die mittlere Korngröße liegt zwischen 1 und 25 µm, vorzugsweise unter 20 µm, besonders bevorzugt bei 3 bis 10 µm. Der Festkörpergehalt der wäßrigen
- 25 Pulverklarlackdispersion liegt zwischen 15 und 50 %.
- Der Dispersion können vor oder nach der Naßvermahlung bzw. dem Eintragen des trockenen Pulverlackes in das Wasser 0 bis 5 Gew.% eines Entschäumergemisches, eines Ammonium- und/oder Alkalisalzes, eines
- 30 carboxyfunktionellen oder nichtionischen Dispergierhilfsmittels, Netzmittels und/oder Verdickergemisches sowie der anderen Additive zugesetzt werden. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß Entschäumer, Dispergierhilfs-, Netz- und/oder Verdickungsmittel zunächst in Wasser dispergiert. Dann werden kleine Portionen des Pulverklarlackes eingerührt. Anschließend werden noch einmal
- 35 Entschäumer, Dispergierhilfs-, Verdickungs- und Netzmittel eindispergiert. Abschließend werden nochmals in kleinen Portionen Pulverklarlacke eingerührt.

- 5 Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt erfindungsgemäß vorzugsweise mit Ammoniak oder Aminen. Der pH-Wert kann hierbei zunächst ansteigen, daß eine stark basische Dispersion entsteht. Der pH-Wert fällt jedoch innerhalb mehrerer Stunden oder Tage wieder auf die oben angeführten Werte.
- 10 Die erfindungsgemäße Pulverklarlackdispersion läßt sich als Überzug von Basislacken, vorzugsweise in der Automobilindustrie, verwenden. Besonders geeignet ist die Klarlackdispersion für Wasserbasislacke auf Basis eines Polyesters, Polyurethanharzes und eines Aminoplastharzes.
- 15 Die erfindungsgemäßen Pulverklarlackdispersionen lassen sich mit den aus der Flüssiglacktechnologie bekannten Methoden aufbringen. Insbesondere können sie mittels Spritzverfahren aufgebracht werden. Ebenso kommen elektrostatisch unterstützte Hochrotation oder pneumatische Applikation in Betracht
- 20 Die auf die Basislacksschicht aufgetragenen Pulverklarlackdispersionen werden regelmäßig vor dem Einbrennen abgelüftet. Dies geschieht zweckmäßigerweise zunächst bei Raumtemperatur und anschließend bei leicht erhöhter Temperatur. In der Regel beträgt die erhöhte Temperatur 40 bis 70°C, vorzugsweise 50 bis 65°C. Das Ablüften wird für 2 bis 10 Minuten, vorzugsweise 4 bis 8 Minuten bei
- 25 Raumtemperatur durchgeführt. Bei erhöhter Temperatur wird nochmals während derselben Zeitspanne abgelüftet.
- Das Einbrennen kann bereits bei Temperaturen von 130°C durchgeführt werden. Durchführbar ist das Einbrennen bei 130 bis 180°C, vorzugsweise 135
- 30 bis 155°C.
- Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Schichtdicken von 30 bis 50, vorzugsweise 35 bis 45 µm erreicht werden. Klarlacke mit vergleichbarer Qualität konnten bisher nach dem Stand der Technik unter Einsatz von
- 35 Pulverklarlacken nur durch Auftrag von Schichtdicken von 65 bis 80 µm erreicht werden.

- 5 Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die Beispiele näher beschrieben:

## 5    1.    Herstellung des Acrylatharzes

21,1 Teile Xylol werden vorgelegt und auf 130°C erwärmt. Zu der Vorlage werden bei 130°C binnen 4 h über zwei getrennte Zulaufbehälter Initiator: 4,5 Teile TBPEH (tert.-Butylperethylhexanoat) gemischt mit  
10    4,86 Teilen Xylol und Monomere: 10,78 Teile Methylmethacrylat, 25,5 Teile n-Butylmethacrylat, 17,39 Teile Styrol und 23,95 Teile Glycidylmethacrylat zudosiert. Anschließend wird auf 180°C erwärmt und im Vakuum < 100 mbar das Lösemittel abgezogen.

## 15    2.    Herstellung des Pulverklarlacks

77,5 Teile Acrylatharz, 18,8 Teile Dodecandicarbonsäure (s. Härter), 2 Teile Tinuvin 1130 (UV-Absorber), 0,9 Teile Tinuvin 144 (HALS), 0,4 Teile Additol XL 490 (Verlaufsmittel) und 0,4 Teile Benzoin  
20    (Entgasungsmittel) werden innig auf einem Henschel-Fluidmischer vermischt, auf einem BUSS PLK 46 Extruder extrudiert, auf einer Hosohawa ACM 2-Mühle vermahlen und über ein 125 µm Sieb abgeseibt.

## 25    3.    Herstellung der Dispersion

In 400 Teile entsalztes Wasser werden 0,6 Teile Troykyd D777 (Entschäumer), 0,6 Teile Orotan 731 K (Dispergierhilfsmittel), 0,06 Teile Surfinol TMN 6 (Netzmittel) und 16,5 Teile RM8 (Rohm & Haas, nichtionischer Assoziativ-Verdicker auf Polyurethanbasis)  
30    dispergiert. Dann werden in kleinen Portionen 94 Teile des Pulverklarlackes eingerührt. Anschließend werden noch einmal 0,6 Teile Troykyd D777, 0,6 Teile Orotan 731 K, 0,06 Teile Surfinol TMN 6 und 16,5 Teile RM8 eindispergiert. Abschließend werden in kleinen Portionen 94 Teile des Pulverklarlackes eingerührt. Das Material  
35    wird in einer Sandmühle 3,5 h gemahlen. Die abschließend gemessene durchschnittliche Teilchengröße beträgt 4 µm. Das Material wird durch einen 50 µm Filter filtriert und abschließend werden 0,05 % Byk 345 (Verlaufsmittel) zugesetzt.

5

#### 4. Applikation der Dispersion

10

Die Slurry wird auf mit Wasserbasislack beschichteten Stahltafeln mittels einer Becherpistole appliziert. Das Blech wird 5 min bei Raumtemperatur und 5 min bei 60°C abgelüftet. Anschließend wird bei einer Temperatur von 140°C das Blech 30 min. eingebrannt.

15

Bei 40 µm Schichtdicke wird ein hochglänzender Klarlack-Film mit MEK-Beständigkeit (> 100 Doppelhübe) hergestellt.

Der Klarlack-Film weist eine gute Schwitzwasserbeständigkeit auf.

## 5 Patentansprüche

1. Wäßrige Pulverklarlackdispersion bestehend aus einer festen, pulverförmigen Komponente A und einer wässrigen Komponente B, wobei

10 Komponente A ein Pulverklarlack ist enthaltend

- a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 30 bis 45 Gew.%, vorzugsweise 30 bis 35 Gew.% an glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit einem Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol,
- 15 b) wenigstens ein Vernetzungsmittel, vorzugsweise geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren und/oder carboxyfunktionelle Polyester und
- c) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverklarlacktypische Additive wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger, Antioxidantien
- 20 und

Komponente B: eine wässrige Dispersion ist enthaltend

- 25 a) wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker und
- b) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Netzmittel, Dispersionshilfsmittel, vorzugsweise carboxyfunktionelle Dispergiemittel, Antioxidantien, UV-Absorber,
- 30 Radikalfänger, Biozide, geringe Mengen Lösemittel, Verlaufsmittel, Neutralisierungsmittel, vorzugsweise Amine und/oder Wasserrückhaltemittel.

2. Wässrige Pulverklarlackdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß deren pH-Wert zwischen 4,0 - 7,0, vorzugsweise 5,5 und 6,5 liegt.
- 35

3. Wässrige Pulverklarlackdispersion nach Anspruch 1 oder 2,

- 5 dadurch gekennzeichnet, daß deren Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen höchstens 35, vorzugsweise 10 - 25 Gew. % beträgt, bezogen auf Komponente Aa).
- 10 4. Wässrige Pulverklarlackdispersion nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß die epoxidfunktionellen Bindemittel epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze sind, wobei die eingesetzten epoxidfunktionellen Monomere vorzugsweise Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und Allylglycidylether sind.
- 15 5. Wässrige Pulverklarlackdispersion nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße höchstens 20 µm, vorzugsweise 3 bis 10 µm ist.
- 20 6. Wässrige Pulverklarlackdispersion nach Anspruch 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B als nicht-ionischen Verdicker a) mindestens einen nicht-ionischen Assoziativ-Verdicker enthält der als Strukturmerkmale:  
aa) ein hydrophiles Gerüst und  
ab) hydrophobe Gruppen, die zu einer assoziativen Wechselwirkung im  
25 wässrigen Medium fähig sind, enthält.
- 30 7. Wässrige Pulverklarlackdispersion nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der nicht-ionische Assoziativ-Verdicker a) als hydrophiles Gerüst aa) Polyurethanketten enthält.
- 35 8. Wässrige Pulverklarlackdispersion nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der nicht-ionische Assoziativ-Verdicker a) als hydrophiles Gerüst aa) Polyurethanketten mit Polyetherbausteinen enthält
9. Verfahren zur Herstellung der wässrigen Pulverlackdispersion nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß

5

- I. aus einer festen, pulverförmigen Komponente A und einer wässrigen Komponente B eine Dispersion hergestellt wird, wobei

die Komponente A ein Pulverklarlack ist enthaltend

10

- a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 30 bis 45 Gew.%, vorzugsweise 30 bis 35 Gew.% an glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit einem Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol,

15

- b) wenigstens ein Vernetzungsmittel, vorzugsweise geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren und/oder carboxyfunktionelle Polyester und

- c) ggfs Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverklarlacktypische Additive, wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger, Antioxidantien

20

und

die Komponente B eine wässrige Dispersion ist enthaltend

25

- a) wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker und  
b) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Dispersionshilfsmittel, Netzmittel, vorzugsweise carboxyfunktionelle Dispergiemittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Verlaufhilfsmittel, Neutralisationsmittel, vorzugsweise Amine, Radikalfänger, geringe Mengen Lösemittel, Biozide und/oder Wasserrückhaltemittel,

30

- II. die aus den Komponenten A und B hergestellte Dispersion ggf. vermahlen wird,

35

- III. der pH-Wert der Dispersion auf 4,0 bis 7,0, vorzugsweise 5,5 bis 6,5 eingestellt und filtriert wird.



- 5     10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige  
Pulverklarlackdispersion aus den Komponenten A und B durch  
Naßvermahlung hergestellt wird.
- 10     11. Verwendung der wässrigen Pulverklarlackdispersion nach einem der  
Ansprüche 1-8 zur Beschichtung von lackierten und nicht lackierten  
Automobilkarosserien aus Metallblech und/oder Kunststoff mittels  
elektrostatisch unterstützter Hochrotation oder pneumatischer Applikation.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inventor's Application No  
PCT/EP 96/01480

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C09D133/06 C08G59/32 C09D5/03		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C09D C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US,A,4 137 349 (SAKAKIBARA T.) 30 January 1979 cited in the application see column 8, line 28 - line 48 see column 6, line 3 - line 10 see column 1, line 10	1,4,5, 9-11
Y	--- US,A,5 378 756 (THIES U.) 3 January 1995 see column 1, line 20 - line 33 --- <div style="text-align: center;">-/--</div>	1,4,5, 9-11
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*&amp;* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">31 July 1996</div>		Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">12.08.96</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">O'Sullivan, T</div>

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/01480

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 88, no. 2, 9 January 1978 Columbus, Ohio, US; abstract no. 8608s, SAKAKIBARA : "Formation of thin coatings" page 86; XP002009613 see abstract & JP,A,07 778 939 (DAINIPPON TORYO CO. LTD.) 2 July 1977	1-11
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 85, no. 24, 13 December 1976 Columbus, Ohio, US; abstract no. 179111s, SAKAE N.: "Abrasive polishing of coating films" page 81; XP002009614 see abstract & JP,A,07 696 835 (DAI NIPPON TORYO CO. LTD.) 25 August 1976	1-11
A	--- US,A,5 270 416 (TOMAN P.A. ET AL) 14 December 1993 see claim 1 see column 4, line 33 - line 38 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inventor's Application No  
PLT/EP 96/01480

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4137349	30-01-79	JP-A- 53004048	14-01-78
		DE-A- 2658839	14-07-77
		FR-A,B 2336188	22-07-77
		GB-A- 1535448	13-12-78
		US-A- 4268542	19-05-81
-----			
US-A-5378756	03-01-95	DE-A- 4310702	06-10-94
		CA-A- 2120224	02-10-94
		EP-A- 0618243	05-10-94
		JP-A- 6340805	13-12-94
-----			
US-A-5270416	14-12-93	EP-A- 0658173	21-06-95
		JP-T- 8502086	05-03-96
		WO-A- 9405714	17-03-94
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/01480

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 6 C09D133/06 C08G59/32 C09D5/03

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
 IPK 6 C09D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US,A,4 137 349 (SAKAKIBARA T.) 30.Januar 1979 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 8, Zeile 28 - Zeile 48 siehe Spalte 6, Zeile 3 - Zeile 10 siehe Spalte 1, Zeile 10 ---	1,4,5, 9-11
Y	US,A,5 378 756 (THIES U.) 3.Januar 1995 siehe Spalte 1, Zeile 20 - Zeile 33 --- -/--	1,4,5, 9-11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31.Juli 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12.08.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, T

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/01480

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 88, no. 2, 9. Januar 1978 Columbus, Ohio, US; abstract no. 8608s, SAKAKIBARA : "Formation of thin coatings" Seite 86; XP002009613 siehe Zusammenfassung & JP,A,07 778 939 (DAINIPPON TORYO CO. LTD.) 2. Juli 1977	1-11
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 85, no. 24, 13. Dezember 1976 Columbus, Ohio, US; abstract no. 179111s, SAKAE N.: "Abrasive polishing of coating films" Seite 81; XP002009614 siehe Zusammenfassung & JP,A,07 696 835 (DAI NIPPON TORYO CO. LTD.) 25. August 1976	1-11
A	--- US,A,5 270 416 (TOMAN P.A. ET AL) 14. Dezember 1993 siehe Anspruch 1 siehe Spalte 4, Zeile 33 - Zeile 38 -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/01480

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4137349	30-01-79	JP-A- 53004048	14-01-78
		DE-A- 2658839	14-07-77
		FR-A,B 2336188	22-07-77
		GB-A- 1535448	13-12-78
		US-A- 4268542	19-05-81
-----			
US-A-5378756	03-01-95	DE-A- 4310702	06-10-94
		CA-A- 2120224	02-10-94
		EP-A- 0618243	05-10-94
		JP-A- 6340805	13-12-94
-----			
US-A-5270416	14-12-93	EP-A- 0658173	21-06-95
		JP-T- 8502086	05-03-96
		WO-A- 9405714	17-03-94
-----			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**